

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-049930

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl. C08L 61/10
B29C 45/00
C08K 13/06
// (C08L 61/10
C08L 47:00)
(C08K 13/06
C08K 7:14
C08K 9:04
C08K 3:00)
B29K 61:04

(21)Application number : 09- (71)Applicant : FUDOO KK
219874

(22)Date of filing : 31.07.1997 (72)Inventor : OTA MINORU
YAMAZAKI
KAZUMASA
YAMAGUCHI SEIJI
OSADA MORIYA

(54) THERMAL-SHOCK-RESISTANT PHENOLIC RESIN MOLDING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an injection molding material which can give a molding having high impact strength, high deflection resistance and heat resistance by mixing a resol resin with a novolac resin, glass fibers, a resin-treated ground glass fiber, an acrylonitrile/butadiene copolymer and an inorganic filler in a specified ratio.

SOLUTION: This material mainly consists of 15-35 wt.% resol resin, 3-20 wt.% novolac resin, 30-60 wt.% glass fibers, 5-20 wt.% resin-treated ground glass fibers 3-10 wt.% acrylonitrile/butadiene copolymer and 5-10 wt.% inorganic filler. Because of good stability in injection molding, a solid dimethylene ether type resol resin and a low-molecular-weight novolac resin are desirable. The glass fibers used have a fiber length of

1–6 mm and a fiber diameter of 6–13 μm . The resin–treated ground glass fiber is prepared by grinding e.g. a woven fabric impregnated with 5–20 wt.% thermosetting resin. The acrylonitrile/ butadiene copolymer is desirably a partially crosslinked one.

NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1](1) 15 to 35 weight % of resole resin, the (2) novolak resin 3 - 20 weight %, 30 to 60 weight % of (3) glass fibers, (4) A phenolic molding compound constituent containing 5 to 20 weight % of resin treatment glass fiber grinding things, (5) acrylonitrile butadiene copolymer 3 - 10 weight % and 5 to 10 weight % of (6) inorganic fillers as the main ingredients.

[Claim 2]The phenolic molding compound constituent according to claim 1 which a resin treatment glass fiber grinding thing processes glass fiber, a glass cloth, or a fiberglass mat with thermosetting resin, and is ground after desiccation.

[Claim 3]The phenolic molding compound constituent according to claim 1 whose glass fiber quantitative formula of a resin treatment glass fiber grinding thing is 70 to 90%.

[Claim 4]The phenolic molding compound constituent according to claim 1 whose solubility indices (SP value) are 8-10 in a copolymer in which partial bridge construction of the acrylonitrile butadiene copolymer was carried out.

[Claim 5]The phenolic molding compound constituent according to claim 1 whose inorganic filler is at least one sort chosen from calcination clay,

uncalcinated clay, a HEDDOMA night, wollastonite, mica, silica powder, and calcium carbonate.

[Claim 6]A hardening agent, mold lubricant, a hardening auxiliary agent and colorant, resorcinol, the phenolic molding compound constituent containing a silane coupling agent according to claim 1 to 5.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the phenolic molding compound constituent which gives the mold goods in which high impact strength and the characteristic which bend, has flexibility, and was excellent in heat resistance, and balance was able to take are shown in injection moulding. The phenolic molding compound constituent of this invention has good mobility, and it is still more useful as a molding material for injection moulding.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since the phenolic molding compound is excellent in a mechanical strength, heat resistance, dimensional stability, etc., it is widely used for the field of autoparts, electrical and electric equipment, an electron, etc. from before.

[0003]However, while phenol resin is begun and thermosetting resin is excellent in heat resistance, there is a fault which breaks easily. Many various methods have been taken from the former as a method of improving this fault. For example, there are a method of blending glass fiber as a method of giving impact strength, or blending various rubber compositions, the method of using the phenol resin which carried out rubber denaturation further, etc. There are the method of cutting and using the prepreg which made glass roving impregnate phenol resin varnish, and was dried for suitable length, etc.

[0004]However, in the former, by the method of blending glass fiber, in order

to obtain suitable intensity, it is required to blend a considerable amount, but blending a lot of glass fibers has a problem in respect of a moldability. There is a tendency for heat resistance to fall when a rubber composition is blended, or for the creep resistance which is one of the features of a phenolic molding compound to fall. On the other hand, in the case of the latter, there is a fault that a forming method is restricted to compression molding.

[0005]

[Problem to be solved by the invention]Have this invention and heat resistance High impact strength, the mold goods which bent and were excellent in flexibility, The characteristic which the balance which gives a hardened material was able to take is shown, and it aims at obtaining a suitable phenolic molding compound for it to be useful as a molding material for commutators, excel also in mobility further, and use it as a charge of injection-moulding material especially.

[0006]

[Means for solving problem]As a result of examining many things on many sides that above-mentioned SUBJECT should be solved, this invention person by using glass fiber and a resin treatment glass fiber grinding thing as a reinforcing member, High impact strength and the phenolic molding compound constituent which bend and have flexibility, and the upper kinesis can be good and can injection mold were found out without spoiling the heat resistance and creep resistance which are the features of phenol resin.

[0007]This invention Namely, resole resin, novolak resin, glass fiber, a resin treatment glass fiber grinding thing, It is a phenolic molding compound constituent which uses an acrylonitrile butadiene copolymer and an inorganic filler as the main ingredients, and contains them, (1) 15 to 35 weight % of resole resin, 3 to 20 weight % of (2) novolak resin, (3) It is related with the phenolic molding compound constituent which contains 30 to 60

weight % of glass fibers, 5 to 20 weight % of (4) resin-treatment glass fiber grinding things, (5) acrylonitrile butadiene copolymer 3 – 10 weight % and 5 to 10 weight % of (6) inorganic fillers as the main ingredients.

[0008]This invention The (1) resole resin 15 – 35 weight %, 3 to 20 weight % of (2) novolak resin, (3) 30 to 60 weight % of glass fibers, 5 to 20 weight % of (4) resin-treatment glass fiber grinding things, 3 to 10 weight % of (5) acrylonitrile butadiene copolymers, And 5 to 10 weight % of (6) inorganic fillers are used as the main ingredients, and it is related with a hardening agent, mold lubricant, a hardening auxiliary agent and colorant, and a phenolic molding compound constituent that contains resorcinol and a silane coupling agent further.

[0009]

[Embodiment of the Invention]The phenolic molding compound constituent of this invention is explained concretely. In this invention, resole resin and novolak resin are used as a resinous principle, and although novolak resin is used by 3 to 20weight % of within the limits 15 to 35weight %, resole resin each, 20 to 30 weight % of resole resin and 5 to 10 weight % of novolak resin are preferred from points, such as properties balance.

[0010]The resole resin used for this invention is preferred from the molding stability at the time of injection moulding having good dimethyleneether type resole resin, although hard resin is used and a dimethyleneether type and methylol type either are good.

[0011]Although novolak resin is usable in the wide molecular weight range of a low molecular weight body to the amount object of polymers, It is especially preferred at the time of molding material preparation (at the time of compounding-izing) to use with a number average molecular weight of 3000 or less low-molecular-weight resin more preferably from a point of the production stability at the time of the mull of a composition, and the molding stability at the time of injection moulding, etc. With a number average

molecular weight of 3000 or less novolak resin is preferred from the mold goods which high orthotype novolak resin is rich in reactivity, and have a good mechanical property being obtained.

[0012]1–6 mm of fiber length and a thing with a fiber diameter of 6–13 micrometers are used, and glass fiber is blended in 30 to 60weight % of the range. When there are few loadings than 30 weight %, improvement in impact strength cannot be expected, but in the quantity exceeding 60 weight %, material-ization (compounding-izing) becomes difficult, and it is not desirable.

[0013]The resin treatment glass fiber grinding thing used in this invention processes glass fiber, a glass cloth, or a fiberglass mat with thermosetting resin, such as phenol resin, an epoxy resin, polyester resin, melamine resin, and urea resin, for example, impregnation etc. grind it after desiccation. The grinding thing processed with thermosetting resin, such as phenol resin and an epoxy resin, also in these is preferred. Use of the quantity whose amount used 5 to 20 weight % is used among a molding material composition as for this resin treatment glass fiber grinding thing, and exceeds 20 weight % also becomes the dispersibility at the time of combination having difficulties, like compounding-ization takes a long time, and spoiling the mechanical property of a hardened material, and is not preferred. An expected effect is not attained when less than 5 weight %.

[0014]In this invention, this resin treatment glass fiber grinding thing has that preferred whose glass fiber ingredient is 70 to 90%, and the size of a grinding thing has a preferred thing 3 mm – 15 mm in length. When the length of this grinding thing is too much large, that the dispersibility at the time of combination has difficulty, and compounding-ization takes a long time etc. also becomes spoiling the mechanical property of a hardened material, and is not preferred.

[0015]What ground the scrap wood of ***** of glass fiber strengthening

mold goods, for example can be used for such a resin treatment glass fiber grinding thing.

[0016]By using the above-mentioned resin treatment glass fiber grinding thing in this invention, Compared with using only glass fiber, in order to heighten a reinforcing effect, compatibility with phenol resin is good, it is improved by adhesion with phenol resin, and Mold goods, When the characteristics, for example, the molding material composition of this invention, such as a mechanical strength of a hardened material, are used as a charge of commutator material, the outstanding effect that there are few falls of the drum strength at the time of heating is acquired.

[0017]As for the acrylonitrile butadiene copolymer (it is described as NBR below) blended in this invention, what is called a thing by which partial bridge construction was carried out is used suitably. this partial bridge construction NBR is suitable in the thing which made acrylonitrile construct a bridge over the double bond of butadiene as a monomer -- it being used comparatively, and copolymerization of butadiene and the acrylonitrile being carried out, and, For example, what is marketed with trade names, such as PNC-38 and PXL-38.20, from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. is used. The mechanical strength of mold goods and a hardened material, heat resistance, etc. fall, and use of the quantity in which 3 to 10 weight % is used, and this partial bridge construction NBR exceeds 10 weight % is not preferred.

[0018]As an inorganic filler used by this invention, calcination clay, uncalcinated clay, a HEDDOMA night, wollastonite, mica, silica powder, calcium carbonate, etc. are illustrated. As for an inorganic filler, 5 to 15 weight % is used among a molding material composition. Use of an inorganic filler has good molding workability, and the mechanical property of a mold-goods hardened material becomes the well-balanced thing. The use of the quantity exceeding 15 weight % cannot attain the performance for which the mechanical property of a mold-goods hardened material falls, and it asks

in a small quantity from 5 weight % undesirably.

[0019]In this invention, in order to raise adhesion with inorganic fillers including phenol resin and glass fiber, it is preferred to usually blend a little coupling agents of the Silang system and a titanium system 0.5 to 2.0weight % among a molding material composition. As such a coupling agent, amino alkyl titanate like an amino alkyl alkoxy run like aminopropyl triethoxysilane and bis(dioctylpyrophosphate)oxy acetate titanate, etc. are illustrated, for example.

[0020]Hexamethylenetetramine, calcium hydroxide, magnesium oxide, etc. are used as a hardening agent and a hardening auxiliary agent. By furthermore usually blending a little resorcinols about 0.5weight % among a molding material composition in this invention, the crosslinking density of a hardened material by which hardening reactivity may be promoted can be raised, mechanical properties can be raised, and it is one of the desirable modes. In addition, mold lubricant, colorant, etc. are used for this invention molding material composition according to a request.

[0021]The molding material composition of this invention A resinous principle, glass fiber, a resin treatment glass fiber grinding thing, The compound of NBR and an inorganic filler and also a hardening agent, mold lubricant, and other additive agents is rolled, How to grind and material-ize after carrying out melt kneading with a kneader, an extrusion machine, etc. and making kneaded material into a sheet shaped, Or although it can obtain by the method used from the former, such as the method of mixing and mulling glass fiber, a resin treatment glass fiber grinding thing, an inorganic bulking agent, etc. with a liquefied resinous principle by Henschel mixer, a super mixer, etc., and material-izing, The hardened material which the method of material-izing with a roll, a kneader, an extrusion machine, etc. shows the characteristic which balance was able to take to a mechanical property, heat resistance, dimensional stability, etc. is obtained, and it is

desirable.

[0022]

[Working example]Next, an embodiment and a comparative example are given and explained about this invention.

The combination mixture by the combination formula shown in the embodiment table was mulled under heating with a roll, was ground, and the predetermined molding material composition was obtained. Each physical properties were measured about this molding material composition. Physical-properties measurement fabricated the specimen on the die temperature of 170 **, the cylinder temperature of 90 **, and the conditions for cure time 60 seconds with the injection molding machine. Charpy shock strength, flexural strength, the rate of bending flexibility, and bending flexibility were measured according to JIS 6911. The mechanical characteristic of the commutator which uses the molding material composition of this invention as resin for restoration [Rotation disruptive strength (rpm) (number of rotations until destruction arises)] is shown.

[0023]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
(処方) / (wt%)				
レゾール樹脂	20	20	20	20
ノボラック樹脂	10	10	10	10
ガラス繊維	40	35	50	50
樹脂処理ガラス 繊維粉砕物	10	15	—	5
部分架橋NBR	5	5	5	5
無機充填剤	10	10	10	10
硬化剤その他添加剤	5	5	5	5
(物性)				
シャルピー衝撃強度 (kJ/m)	7.5	8.0	5.0	5.5
曲げ強度 (MPa)	186.2	196.0	166.6	156.8
曲げ弾性率(MPa)	14210	13465	15043	14446
曲げタワミ (mm)	3.0	3.3	2.0	2.5
荷重タワミ 温度 (℃)	270	270	270	270
回転破壊強度(rpm) **	43000	45000	35000	38000

* : It rotates in 300 ** atmosphere. (Number of rotations)

[0024]

[Effect of the Invention]The phenolic molding compound constituent of this invention has good mobility, and it is useful as a molding material for injection moulding, The molded product fabricated by injection moulding can give the mold goods and the hardened material in which high impact strength

(Charpy intensity) and the characteristic which bend, has flexibility, and was excellent in heat resistance, and balance was able to take are shown, and is useful as charges of commutator material, such as a car and an electrical machinery and apparatus, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49930

(43) 公開日 平成11年(1999) 2 月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 61/10		C 0 8 L 61/10
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00
C 0 8 K 13/06		C 0 8 K 13/06
// (C 0 8 L 61/10 47: 00)		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-219874

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 7 月31日

(71) 出願人 000236609

フド一株式会社

東京都大田区西六郷 4 丁目11番26号

(72) 発明者 太田 実

東京都大田区西六郷 4 丁目11番26号 フド
一株式会社内

(72) 発明者 山崎 一正

東京都大田区西六郷 4 丁目11番26号 フド
一株式会社内

(72) 発明者 山口 清二

東京都大田区西六郷 4 丁目11番26号 フド
一株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱衝撃性フェノール樹脂成形材料組成物

(57) 【要約】

【目的】耐熱性を有し高い衝撃強度、曲げタワミ性に優れた成形品、効果物を与え、バランスのとれた特性を示すフェノール樹脂成形材料で、流動性にも優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフェノール樹脂成形材料組成物に関する。

【解決手段】補強材としてガラス繊維および樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) レゾール樹脂 1 5 ~ 3 5 重量 %、
(2) ノボラック樹脂 3 ~ 2 0 重量 %、 (3) ガラス繊維
3 0 ~ 6 0 重量 %、 (4) 樹脂処理ガラス繊維粉砕物 5
~ 2 0 重量 %、 (5) アクリロニトリル・ブタジエン共
重合体 3 ~ 1 0 重量 %、 および (6) 無機充填材 5 ~ 1
0 重量 % を主成分として含有することを特徴とするフェ
ノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 2】 樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊
維、ガラス織布あるいはガラスマットを熱硬化性樹脂で 10
処理し、乾燥後粉砕したものである請求項 1 記載のフェ
ノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 3】 樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊維
成分含有量が 7 0 ~ 9 0 % である請求項 1 記載のフェノ
ール樹脂成形材料組成物。

【請求項 4】 アクリロニトリル・ブタジエン共重合体
が、部分架橋された共重合体で、溶解度指数 (S P 値)
が 8 ~ 1 0 である請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材
料組成物。

【請求項 5】 無機充填材が、焼成クレー、未焼成クレ
ー、ヘッドマナイト、ウオラストナイト、マイカ、シリ
カ粉末、炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも 1 種で 20
ある請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 6】 硬化剤、離型剤、硬化助剤および着色剤、
レゾルシン、シランカップリング剤を含有してなる請求
項 1 ~ 5 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、射出成形において高い
衝撃強度、曲げタワミ性を有し耐熱性に優れ、バランス 30
のとれた特性を示す成形品を与えるフェノール樹脂成形
材料組成物に関する。さらに本発明のフェノール樹脂成
形材料組成物は流動性が良好であり射出成形用成形材料
として有用である。

【0 0 0 2】

【従来技術】 フェノール樹脂成形材料は、機械的強度、
耐熱性、寸法安定性等にすぐれていることから、従来よ
り自動車部品、電気、電子等の分野に広く利用されてき
ている。

【0 0 0 3】 しかしながらフェノール樹脂をはじめ熱硬
化性樹脂は耐熱性に優れている反面、脆く割れ易い欠点 40
がある。この欠点を改良する方法として従来から数多く
の種々の方法がとられてきている。たとえば、衝撃強度
を付与する方法としてガラス繊維を配合したり、あるい
は種々のゴム成分を配合する方法、さらにはゴム変性し
たフェノール樹脂を使用する方法などがある。またガラ
スロービングにフェノール樹脂ワニスを含浸させ乾燥し
たプリプレグを適当な長さに切断して使用方法等がある。

【0 0 0 4】 しかし、前者において、ガラス繊維を配合 50

する方法では相応の強度を得るためには相当量を配合す
ることが必要であるが、多量のガラス繊維を配合するこ
とは成形性の点で問題がある。またゴム成分を配合した
場合は耐熱性が低下したり、フェノール樹脂成形材料の
特徴の一つである耐クリープ性が低下する傾向がある。
一方後者の場合は成形方法が圧縮成形に限られるという
欠点がある。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐熱性を有
し、高い衝撃強度、曲げタワミ性にすぐれた成形品、硬
化物を与えるバランスのとれた特性を示し、特にコンミ
テータ用成形材料として有用であり、さらに流動性にも
優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフ
ェノール樹脂成形材料を得ることを目的とするものである。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題
を解決すべく多角的に種々検討を行った結果、補強材と
してガラス繊維および樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用
することにより、フェノール樹脂の特徴である耐熱性、
耐クリープ性を損なうことなく、高い衝撃強度および曲
げタワミ性を有し、その上流動性がよく射出成形可能な
フェノール樹脂成形材料組成物を見出した。

【0 0 0 7】 すなわち、本発明はレゾール樹脂、ノボラ
ック樹脂、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、ア
クリロニトリル・ブタジエン共重合体および無機充填材
を主成分とし含有するフェノール樹脂成形材料組成物で
あって、 (1) レゾール樹脂 1 5 ~ 3 5 重量 %、 (2)
ノボラック樹脂 3 ~ 2 0 重量 %、 (3) ガラス繊維 3 0
~ 6 0 重量 %、 (4) 樹脂処理ガラス繊維粉砕物 5 ~ 2
0 重量 %、 (5) アクリロニトリル・ブタジエン共重合
体 3 ~ 1 0 重量 %、 および (6) 無機充填材 5 ~ 1 0 重
量 % を主成分として含有してなるフェノール樹脂成形材
料組成物に関するものである。

【0 0 0 8】 また、本発明は (1) レゾール樹脂 1 5 ~
3 5 重量 %、 (2) ノボラック樹脂 3 ~ 2 0 重量 %、
(3) ガラス繊維 3 0 ~ 6 0 重量 %、 (4) 樹脂処理ガ
ラス繊維粉砕物 5 ~ 2 0 重量 %、 (5) アクリロニトリ
ル・ブタジエン共重合体 3 ~ 1 0 重量 %、 および (6)
無機充填材 5 ~ 1 0 重量 % を主成分とし、硬化剤、離型
剤、硬化助剤および着色剤、さらにはレゾルシン、シラ
ンカップリング剤を含有してなるフェノール樹脂成形材
料組成物に関するものである。

【0 0 0 9】

【発明の実施態様】 本発明のフェノール樹脂成形材料組
成物について具体的に説明する。本発明においては、樹
脂成分としてはレゾール樹脂およびノボラック樹脂が使
用され、それぞれは、レゾール樹脂が 1 5 ~ 3 5 重量
%, ノボラック樹脂が 3 ~ 2 0 重量 % の範囲内で使用さ
れるが、レゾール樹脂 2 0 ~ 3 0 重量 %, ノボラック樹

脂 5 ～ 1 0 重量%が物性バランス等の点から好ましい。

【0 0 1 0】本発明に使用されるレゾール樹脂は、固形樹脂が使用されジメチレンエーテル型、メチロール型いずれでもよいが、ジメチレンエーテル型レゾール樹脂が射出成形時の成形安定性が良好であることから好ましい。

【0 0 1 1】ノボラック樹脂は低分子量体から高分子量体までの広い分子量範囲で使用可能であるが、より好ましくは数平均分子量 3 0 0 0 以下の低分子量樹脂を使用することが、成形材料調製時（コンパウンディング化時）、特に配合組成物の混練時の生産安定性および射出成形時の成形安定性の点等から好ましい。また数平均分子量 3 0 0 0 以下のノボラック樹脂はハイオルソ型ノボラック樹脂が反応性に富み良好な機械的特性を有する成形品が得られることから好ましい。

【0 0 1 2】ガラス繊維は繊維長 1 ～ 6 mm、繊維径 6 ～ 1 3 μ m のものが使用され、3 0 ～ 6 0 重量%の範囲で配合される。配合量が 3 0 重量%より少ない場合は衝撃強度の向上が望めず、6 0 重量%を超える量では材料化（コンパウンディング化）が困難となり好ましくない。

【0 0 1 3】本発明において使用される樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊維、ガラス織布あるいはガラスマットを、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂で処理し、たとえば含浸等、乾燥後粉砕したものである。これらの中でもフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で処理された粉砕物が好ましい。この樹脂処理ガラス繊維粉砕物は成形材料組成物中 5 ～ 2 0 重量%が使用され、使用量が 2 0 重量%を超える量の使用は配合時の分散性に、コンパウンディング化に長時間を要するなどの難点があり、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。5 重量%より少ない時は所期の効果が達成されない。

【0 0 1 4】本発明において、この樹脂処理ガラス繊維粉砕物はガラス繊維成分が 7 0 ～ 9 0 % であるものが好ましく、また粉砕物の大きさは、長さ 3 mm ～ 1 5 mm のものが好ましい。該粉砕物の長さが余りに大きい場合は配合時の分散性に難がありコンパウンディング化に長時間を要するなど、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。

【0 0 1 5】このような樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、たとえばガラス繊維強化成形品の端材などの廃材を粉砕したものなども使用することができる。

【0 0 1 6】本発明において上記の樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用することにより、補強効果を高めるためにガラス繊維のみを使用するのに比べフェノール樹脂との相溶性が良好でありフェノール樹脂との密着性が高められ成形品、硬化物の機械的強度等の特性、例えば、本発明の成形材料組成物をコンミテータ用材料として使用し

た場合、加熱時の回転強度の低下が少ないという優れた効果が得られる。

【0 0 1 7】本発明において配合されるアクリロニトリル・ブタジエン共重合体（以下 N B R と記す）は、いわゆる部分架橋されたものが好適に使用される。この部分架橋 N B R はモノマーとしてブタジエンの二重結合にアクリロニトリルを架橋させたものを適当な割合使用してブタジエンとアクリロニトリルを共重合させたものであり、たとえば日本合成ゴム株式会社から P N C - 3 8、P X L - 3 8、2 0 などの商品名で市販されているものが使用される。この部分架橋 N B R は 3 ～ 1 0 重量%が使用され 1 0 重量%を超える量の使用は成形品、硬化物の機械的強度、耐熱性などが低下し好ましくない。

【0 0 1 8】本発明で使用される無機充填材としては、焼成クレー、未焼成クレー、ヘッドマナイト、ウオラストナイト、マイカ、シリカ粉末、炭酸カルシウム等が例示される。無機充填材は、成形材料組成物中 5 ～ 1 5 重量%が使用される。無機充填材の使用は成形加工性が良好で、成形品硬化物の機械的特性がバランスのとれたものとなる。1 5 重量%を超える量の使用は成形品硬化物の機械的特性が低下し好ましくなく、5 重量%より少ない量では所望する性能を達成することができない。

【0 0 1 9】さらに、本発明において、フェノール樹脂とガラス繊維をはじめとする無機充填材との密着性を向上させるためにシラン系、チタン系のカップリング剤を少量通常、成形材料組成物中 0. 5 ～ 2. 0 重量%配合することが好適である。このようなカップリング剤としては、たとえば、アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノアルキルアルコキシシラン、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネートのようなアミノアルキルチタネートなどが例示される。

【0 0 2 0】また硬化剤、硬化助剤としてヘキサメチレンテトラミン、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が使用される。さらに本発明においてはレゾルシンを少量、通常、成形材料組成物中 0. 5 重量%程度配合することにより硬化反応性を促進させることができ得られる硬化物の架橋密度を高め機械的物性を向上させることができ好ましい態様の一つである。その他に本発明成形材料組成物には離型剤、着色剤などが所望に応じて使用される。

【0 0 2 1】本発明の成形材料組成物は、樹脂成分、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、N B R および無機充填材、さらに硬化剤、離型剤、その他の添加剤の配合物をロール、ニーダー、押出機等により溶融混練し、混練物をシート状としたのち粉砕して材料化する方法、あるいはヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどによりガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、無機充填剤等を液状樹脂成分と混合・混練して材料化する方法など従来から利用されている方法により得ることができるが、ロール、ニーダー、押出機等により材料化する方法

が、機械的特性と耐熱性、寸法安定性などにバランスのとれた特性を示す硬化物が得られ好ましい。

【0022】

【実施例】次に本発明について実施例および比較例を挙げ説明する。

実施例

表に示した配合処方による配合混合物をロールにより加熱下に混練し粉碎して所定の成形材料組成物を得た。この成形材料組成物について各物性を測定した。なお物性*

* 測定は射出成形機により金型温度 170℃、シリンダー温度 90℃、硬化時間 60 秒の条件で試験片を成形した。シャルピー衝撃強度、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げタワミ性は J I S 6911 に準じて測定した。また、充填用樹脂として本発明の成形材料組成物を使用したコンミテータの機械特性〔回転破壊強度 (rpm) (破壊が生じるまでの回転数)〕を示す。

【0023】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
(処方) / (wt%)				
レゾール樹脂	20	20	20	20
ノボラック樹脂	10	10	10	10
ガラス繊維	40	35	50	50
樹脂処理ガラス繊維粉碎物	10	15	—	5
部分架橋 NBR	5	5	5	5
無機充填剤	10	10	10	10
硬化剤その他添加剤	5	5	5	5
(物性)				
シャルピー 衝撃強度 (kJ/m)	7.5	8.0	5.0	5.5
曲げ強度 (MPa)	186.2	196.0	166.6	156.8
曲げ弾性率 (MPa)	14210	13465	15043	14446
曲げタワミ (mm)	3.0	3.3	2.0	2.5
荷重タワミ 温度 (℃)	270	270	270	270
回転破壊強度 (rpm) **	43000	45000	35000	38000

*: 300℃雰囲気中において回転。(回転数)

【0024】

【発明の効果】本発明のフェノール樹脂成形材料組成物は、流動性が良好であり射出成形用成形材料として有用であり、射出成形により成形された成形物は高い衝撃強

度 (シャルピー強度)、曲げタワミ性を有し、耐熱性に優れ、バランスのとれた特性を示す成形品、硬化物を与えることができ、自動車、電気機器などのコンミテータ用材料等として有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号

F I

(C O 8 K 13/06

7:14

9:04

3:00)

B 2 9 K 61:04

(72)発明者 長田 守也

東京都大田区西六郷 4 丁目11番26号 フド

一株式会社内